

DES

N° 594

LIQUEURS TITRÉES

POUR

ANALYSES VOLUMÉTRIQUES

ÉTUDE

DE LEURS VARIATIONS DE VOLUME SOUS L'INFLUENCE
DE LA TEMPÉRATURE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant l'Ecole supérieure de
Pharmacie de Montpellier

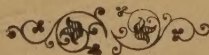
PAR

Alfred GUIBAUD

Né à Marseille (Bouches-du-Rhône)

Préparateur de Pharmacie et de Chimie, 1^{er} Lauréat de l'Ecole de plein exercice
de Médecine et de Pharmacie de Marseille

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET ROUMÉGOS, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1896

PROFESSEURS

L. COURCHET (I. P.). { Histoire naturelle des médicaments.
Botanique.

C. ASTRE (A.) , chargé du cours. *Chimie générale.*

JADIN, agrégé..... Pharmacie galénique.

IMBERT (A. ~~Q~~), chargé des fonctions.

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PERE ET A MA MÈRE

A MES PARENTS

A Monsieur VIZERN

Pharmacien de 1^{re} classe

Témoignage de reconnaissance

A Monsieur COURCHET

Professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Hommage respectueux.

ALFRED GUIBAUD.

**A mes Maîtres de l'Ecole de Médecine et de
Pharmacie de Marseille**

**A mes Maîtres de l'Ecole supérieure de
Pharmacie de Montpellier**

A MES AMIS

ALFRED GUIBAUD.

INTRODUCTION

L'analyse volumétrique tend à remplacer l'analyse pondérale aussi souvent que cette substitution est possible. Le matériel restreint mis en œuvre et surtout la rapidité extrême des manipulations justifie suffisamment cette faveur.

S'agit-il cependant d'une analyse rigoureuse, le chimiste, en général, lui préfère la méthode par pesée. En effet, l'évaluation précise de poids très faibles se fait aisément au moyen de la balance. Et pourtant n'est-il pas aussi facile de mesurer des volumes avec une précision absolue, si l'on parvient à éviter les causes d'erreur pouvant en entacher l'exactitude ? Nous le pensons ainsi.

L'analyse volumétrique dérive, en fait, d'une mesure pondérale, puisque les liqueurs titrées ont pour base un poids déterminé de la substance constituant le réactif. La prise d'essai de cette substance est dissoute dans un volume fixe de liquide et dès lors, si l'on tient compte des causes pouvant faire varier ce volume, pourquoi la mesure n'aurait-elle pas la précision de la mesure du poids ?

Le titre d'une liqueur en bon état de conservation ne peut se modifier que sous l'influence des variations de température. On le sait, les liqueurs titrantes doivent être préparées toujours à la température de 15° . A ce point, elles fournissent des résultats rigoureusement précis ; mais on le comprend sans peine, elles ne s'y trouvent que très exceptionnellement. La température des laboratoires peut, en effet, descendre

bien au-dessous de 15° en hiver, alors que pendant la saison chaude et les divers foyers de chaleur aidant, il n'est pas rare de la voir atteindre et même dépasser 35° . Dès lors, les liqueurs d'épreuve se trouvent soumises à des variations de volume dont le résultat évident est la modification de leur titre.

Convaincu que l'étude de ces variations pourrait être utile à la pratique des essais volumétriques, nous avons recherché par demi-degré la dilatation des liqueurs employées couramment en chimie analytique. Nous avons établi ainsi leurs coefficients de dilatation de 5 en 5 degrés de 5° à 35° .

Les données que nous avons obtenues permettront, le cas échéant et par une simple correction, de ramener ces liqueurs à leur titre réel. D'autre part, leur préparation n'exigera plus une température fixe, toujours difficile à obtenir; en effet, lorsqu'on opérera au-dessus de 15° , condition qu'on pourra toujours remplir, il suffira, après affleurement de la liqueur au trait de jauge, d'ajouter telle quantité du dissolvant que comportera la différence de température.

Pour compléter ce travail, nous devons ne pas passer sous silence une autre cause d'erreur, bien moindre celle-là, de l'analyse volumétrique; nous voulons parler de la dilatation des divers instruments en verre employés dans le cours des manipulations. Le coefficient de dilatation des différentes qualités de verre est très minime et pour les limites de température dans lesquelles on opère, on peut admettre que l'erreur de ce fait est presque négligeable, cependant nous avons voulu en tenir compte.

Toutefois, nous indiquons plus loin le coefficient moyen de dilatation du verre établi par Regnault et avec lequel nous avons déterminé les volumes apparents des liqueurs.

Avant d'entrer dans le détail des opérations, qu'il nous soit permis, après ce court exposé, d'adresser tous nos remer-

ciements et notre reconnaissance à ceux qui, ayant bien voulu mettre leur savoir à notre disposition, nous ont aidé de leur sollicitude et de leurs conseils et nous ont guidé dans nos recherches.

Nous remercierons d'abord notre cher maître, M. Vizern, à qui nous devons l'inspiration de ce sujet. Qu'il veuille bien agréer tous nos sincères sentiments de reconnaissance et de gratitude pour tous les conseils qu'il nous a donnés et durant les années que nous avons passées dans son officine où nous avons toujours recueilli de sa part, en même temps qu'une sollicitude toute dévouée, un enseignement tout aussi élevé. Nous sommes heureux en ce jour de pouvoir lui adresser l'hommage de notre entière reconnaissance.

MM. les Professeurs Caillol de Poncy et Berg, ainsi que notre chef des travaux, M. Thourry, nous ont puissamment éclairé dans notre travail, en mettant à notre disposition, en même temps que leur science, toutes les ressources de leurs laboratoires.

Que nos Maîtres de l'Ecole de Pharmacie de Marseille reçoivent toute la gratitude que nous avons pour eux, pour leur enseignement et leur affabilité à notre égard.

Que nos Maîtres de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier nous permettent de leur témoigner tout notre respect pour la bienveillance qu'ils nous ont prodiguée pendant le court séjour que nous avons eu à passer parmi eux.

Que M. le professeur Courchet, de l'Ecole de Montpellier, veuille bien croire à notre sincère attachement pour toute la sollicitude qu'il a eue pour nous.

Nous emporterons de nos années scolaires le meilleur souvenir.

DES

LIQUEURS TITRÉES

POUR

ANALYSES VOLUMÉTRIQUES

ÉTUDE

DE LEURS VARIATIONS DE VOLUME SOUS L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La Physique emploie, pour la détermination du coefficient de dilatation des liquides, la méthode dite du thermomètre à poids. Cet appareil très commode et très exact pour opérer avec le mercure n'est plus aussi rigoureux en employant des solutions aqueuses ou alcooliques. Il est assez difficile, en effet, de faire écouler la dernière goutte liquide perlant à la pointe du thermomètre ; de plus, comme nous n'opérons pas, comme cela a été fait pour différentes solutions, de 0 à 100°, mais seulement de 5 à 15° et de 15 à 35°, l'erreur à peu près négligeable sur une dilatation de 0 à 100°,

ne l'est plus pour des dilatations mesurées de 5 en 5 degrés de 5 à 35°. De plus le mercure, ayant l'avantage de ne pas mouiller le verre, s'écoulait plus facilement et l'évaporation était aussi moins rapide avec le mercure qu'avec l'eau ou l'alcool.

En outre, un inconvénient plus grave surgissait : la difficulté de remplir l'appareil. Cette opération ne pouvait être faite que par échauffements et refroidissements successifs du liquide ; ces différentes manipulations auraient fatalement faussé le titre des liqueurs, car il y aurait eu nécessairement évaporation.

Ces considérations nous ont amené à abandonner cette méthode et nous avons employé pour ces mesures le thermomètre à tige que nous avons légèrement modifié.

Nous nous sommes arrêté à l'appareil suivant :

Un ballon, d'une contenance de 200 c. c. à trois tubulures ; à l'une des tubulures A est soudé un tube capillaire AB d'un diamètre intérieur d'environ 2 millim. et très exactement calibré. Ce tube est suffisamment capillaire pour qu'à une faible élévation de température corresponde une augmentation de volume très appréciable. A la seconde tubulure D est soudée une ampoule à robinet permettant le remplissage de l'appareil. La troisième tubulure C, rodée à l'émeri, donne entrée à un thermomètre de précision, usé aussi à l'émeri et fermant très exactement la tubulure.

L'appareil a été construit de telle sorte qu'il cube rigoureusement jusqu'au zéro de la graduation du tube capillaire un volume de 200 c. c. jaugé à 15°. Ce tube est gradué à partir du 0 en centimètres cubes, par fraction de vingtièmes et de dixièmes de vingtièmes de centimètres cubes : chaque division correspond donc à $1/200$ c. c. Un petit curseur mobile sur ce tube nous permet d'évaluer des demi-divisions ou des $1/400$ de c. c. Nous pensons être ainsi dans des condi-

tions d'exactitude assez rigoureuses pour opérer les lectures. Le thermomètre est gradué de 0 à 40° par fraction de demi-degré. Le zéro de la graduation se trouve un peu au-dessus de la tubulure. La colonne de mercure de 0 à 40° a une longueur d'environ 30 centimètres.

L'appareil a été construit avec tout le soin désirable de façon à éviter toute perte, soit par la tubulure du thermomètre, soit par le robinet de l'ampoule, ce que nous avons d'ailleurs vérifié en ramenant à 15° les liqueurs primitivement échauffées jusqu'à 35°. Nous avons en même temps constaté que l'évaporation du liquide pendant toute la durée des opérations peut être considérée comme tout à fait négligeable.

Nous avons choisi un volume initial de 200 c. c. de façon à avoir des dilatations très appréciables, sans avoir un appareil trop volumineux.

Nous aurions bien voulu réduire le thermomètre à tige à cette seule modification : introduction d'un thermomètre dans le ballon, mais un inconvénient surgissait, celui du remplissage. Nous avons essayé au début de ces recherches d'un appareil de cette simplicité ; nous introduisions les liqueurs par la tubulure du thermomètre, puis pour établir l'affleurement du liquide au zéro de la graduation du tube, nous faisions jouer le thermomètre dans sa tubulure, de façon à rejeter le petit excès de liquide introduit. Malgré toutes les précautions, nous n'avons pu éviter, soit d'échauffer le liquide pendant ces manipulations, soit d'avoir un point d'affleurement inexact. Ces considérations nous ont alors obligé à ajouter une troisième tubulure, à ampoule, qui nous a permis d'avoir un remplissage très commode et tout à fait rigoureux. Toutefois, lorsque le ballon était à peu près complètement plein, quelques bulles d'air s'étaient logées dans la petite cavité située sous le robinet de l'am-

poule; pour chasser cet air, nous n'avons eu qu'à incliner légèrement l'appareil vers la tubulure à ampoule : le liquide, en vertu du principe des vases communicants, comblait l'espace vide en remontant dans l'ampoule. Nous fermions alors le robinet et nous remplissions l'ampoule de la liqueur en expérience. L'appareil étant redressé dans sa position verticale, nous ouvrions avec précaution le robinet et nous amenions le liquide du ballon à la division 0 avec la plus grande facilité et la plus grande exactitude. Nous fermions le robinet et nous rejetions l'excès de liqueur qui pouvait se trouver dans l'ampoule; nous séchions complètement cette dernière intérieurement avec du papier buvard et nous avons ainsi très exactement un volume de 200 c. c. de liqueur à la température de 15°.

Pour échauffer nos liqueurs à des températures déterminées, nous aurions pu, comme beaucoup de physiciens l'ont fait, plonger notre appareil dans un bain liquide chauffé et muni d'agitateurs de façon à rendre la température le plus uniforme possible. Mais si cette condition était à peu près réalisable pour le bain, elle ne l'était plus autant pour le liquide contenu dans le ballon. De plus, la partie de l'appareil plongée dans le bain pouvait être à la température du bain, mais la partie supérieure, tige capillaire et tige thermométrique, aurait été à une température différente. Pour avoir alors des déterminations rigoureuses, nous devons, comme l'ont fait dans leurs travaux Is. Pierre, Regnault, etc., faire des corrections sur les dilatations correspondant à ces différences de température. Nous avons pensé éviter ces longueurs en soumettant notre appareil à la température d'une étuve bien réglée, s'échauffant régulièrement d'une façon constante. De ce fait, tout l'appareil était à la température de l'air de l'étuve et s'échauffait uniformément dans toutes ses parties. Cette disposition nous a permis de mesurer des

dilatations correspondant à des accroissements de température de demi-degrés, ce qu'il nous aurait été bien difficile d'obtenir avec un bain liquide.

Nous avons maintes fois constaté dans nos manipulations la difficulté d'avoir un certain temps une concordance parfaite de la température de l'étuve avec celle de la liqueur, car le mercure s'échauffant plus rapidement que les autres liquides, le thermomètre de l'étuve indiquait une température toujours un peu supérieure à celle de la liqueur. De plus, lorsque la température de l'étuve devenait stationnaire, celle du liquide du ballon s'accroissait encore et dépassait celle de l'étuve: c'est pourquoi nous avons mesuré la chaleur réelle de la liqueur à l'aide d'un thermomètre plongeant dans sa masse.

Nous avons pris soin aussi, après chaque lecture, d'agiter notre appareil de façon à répartir uniformément la température du liquide; nous avons pu constater en même temps que toute la masse liquide s'échauffait régulièrement, car à chaque agitation de l'appareil la colonne de mercure du thermomètre ne s'élevait pas sensiblement, ce qui prouvait que le centre de la masse liquide avait la température de la partie périphérique.

L'appareil, eu égard à la capillarité du tube, permettait qu'on le retournât sans dessus dessous, sans que le liquide s'écoulât.

L'étuve a été réglée de façon à ce que sa température ne fût pas supérieure de plus de 2° à celle du liquide du ballon.

La durée de chauffe pour amener nos liqueurs de 15° à 35° ne nous a pas demandé moins de 10 heures d'exposition de l'appareil à la température de l'étuve; le minimum de temps a été d'environ un quart d'heure pour la mesure de la dilatation correspondant à chaque demi-degré de température.

Pour mesurer les contractions des liqueurs au-dessous de 15° , notre appareil jaugeant 200 c. c. au bas du tube, nous ne pouvions faire ces mesures de la même façon que nous avions opéré pour leur dilatation. Nous aurions pu, il est vrai, remplir notre appareil jusqu'au sommet du tube capillaire, mais alors nous n'opérions plus sur 200 c. c., mais sur un volume plus grand. Pour rester toujours dans les mêmes conditions, nous avons usé d'un artifice.

Après avoir rempli notre appareil très exactement à 15° jusqu'à la division 0, nous avons introduit dans le ballon, par le tube capillaire, des fragments de verre effilés jusqu'à ce que le liquide remontât dans le tube capillaire à une division déterminée, la division 100, 200 ou 250 suivant le coefficient de dilatation de la liqueur en expérience. Ces baguettes étant du même verre que celui de l'appareil ne pouvaient modifier en rien l'exactitude de nos résultats. Nous avons été ainsi ramené à un volume constant de 200 c. c., dont nous pouvions suivre les contractions dans le tube capillaire.

Pour refroidir nos liqueurs, nous nous sommes servi de la glace. Nous avons préparé des mélanges d'eau et de glace en proportions convenables pour avoir des températures constantes de 10° , 5° et 0° : dans ces différents bains nous avons plongé notre appareil et nous avons suivi les contractions éprouvées par les liqueurs sous l'influence de ces abaissements de température. Afin d'amener toute la liqueur en expérience à la température du bain, le tube capillaire de l'appareil a été entouré d'un manchon de verre dans lequel circulait du liquide du bain.

Après avoir noté le plus exactement possible les contractions des liqueurs de 15° à 1° , surtout au voisinage de 4° , température du maximum de densité des liquides aqueux et du minimum de leur dilatation, nous avons fait l'opération

inverse : nous avons laissé la liqueur reprendre la température de 15°. Notre appareil, sorti de la glace fondante, a été porté dans le bain à 5°, puis dans le bain à 10°, puis à l'air libre, dont la température était voisine de 15°. Nous avons ainsi noté les dilatations de la liqueur s'échauffant de 1° à 15°. Cette mesure indirecte nous a donné l'avantage d'une exactitude plus grande ; nous corrigeons ainsi la cause d'erreur due à ce que le liquide mouillant le verre adhérerait en partie au tube capillaire. Ce sont ces derniers chiffres qui nous ont servi à établir nos calculs et à déterminer les coefficients.

Nous nous proposons maintenant d'entreprendre cette étude dans l'ordre suivant : Nous étudierons d'abord les principales liqueurs acidimétriques et alcalimétriques, ensuite les liqueurs les plus courantes, dans l'ordre de leur maximum de dilatation.

La première détermination que nous ferons sera celle du mercure, qui nous permettra, connaissant son coefficient de dilatation absolu (1/5550), de calculer le coefficient de dilatation cubique du verre de notre appareil et, par suite, les coefficients de dilatation absolus des liqueurs.

Après un rapide exposé du mode de préparation de la liqueur en expérience, nous indiquerons les coefficients de dilatation absolus nous ayant servi à calculer les volumes apparents et permettant au chimiste de connaître le volume apparent réel de la liqueur au cas où il connaîtrait le coefficient de dilatation cubique du verre de ses appareils. Nous donnons une fois pour toutes la formule à appliquer dans ce cas.

$$\text{Volume apparent réel} = V(1 \pm \Delta t) \mp Vkt (1)$$

Un deuxième tableau indiquera : dans une première colonne, les températures de la liqueur de 1° à 35° ; une

deuxième colonne, les volumes apparents réduits de nos expériences pour un volume initial de 1000 c. c.; une troisième colonne, ces mêmes volumes calculés d'après le verre ordinaire des appareils de chimie dont Regnault a trouvé le coefficient de dilatation moyen égal au nombre de 0,0000254. Ce sont ces volumes qui pourront être consultés pour les corrections relatives aux variations de température. Comme on le verra, ces volumes diffèrent très peu de ceux donnés par nos expériences; par suite, les coefficients de dilatation des différents verres peuvent être considérées comme négligeables et le coefficient moyen peut être employé sans erreur sensible pour la détermination des volumes apparents.

MERCURE

Notre appareil, rempli à 15° jusqu'au zéro de mercure purifié par nous-même, est soumis aux différentes températures de 15 à 40°. Nous notons avec soin les variations de volume du mercure; puis nous soumettons ce même volume, ramené à occuper 10 divisions du tube capillaire par introduction dans le ballon de fragments de baguettes de verre, au refroidissement de 15° à 0°, et nous notons ses contractions.

Comme on le voit dans le tableau ci-contre, la dilatation du mercure est à peu près uniforme; toutefois la constante augmente légèrement au voisinage de 30 et 35°, de même qu'elle diminue vers 5°.

Les coefficients de dilatation cubique du verre de notre appareil ont été calculés à l'aide de la formule

$$V (1 \pm \Delta t) \mp V K t = \text{Volume apparent}$$

D'où l'on déduit :

$$\begin{array}{ll}
 K_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00003018018 & K_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00003018018 \\
 K_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00002768018 & K_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00003268 \\
 K_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00002684684 & K_{\text{de } 0 \text{ à } 15} = 0.00003351 \\
 K_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00002518018 &
 \end{array}$$

Tableau des variations de volume du Mercure

Températures du mercure	Contractions linéaires	Contractions cubiques	Volumes apparents	Températures du mercure	Dilatations linéaires	Volumes apparents
0	88	0.4400	199 cc.5600	20	30	200 cc. 1500
5	59	0.2950	» 7050	25	61	» 3050
10	30	0.1500	» 8500	30	92	» 4600
15	0	0.0000	200 0000	35	124	» 6200

LIQUEURS TITRÉES

Liqueur normale d'acide sulfurique.

- — d'acide oxalique.
 - — d'acide chlorhydrique.
 - — alcaline de soude.
 - — de carbonate de soude.
 - alcoolique de savon.
 - de bichromate de potasse.
 - de Fehling.
 - de Decroizilles.
 - d'azotate d'urane.
 - décinormale d'iode.
 - de sulfate de cuivre.
 - arsénieuse acide de Gay-Lussac.
 - décinormale d'azotate d'argent.
 - arsénieuse alcaline de Penot.
-

Liqueur sulfurique normale

Cette liqueur se prépare en faisant une solution d'acide sulfurique chimiquement pur, plus concentrée que la solution normale. On titre ensuite à l'aide d'une solution normale de carbonate de soude ou par précipitation à l'état de sulfate de baryte, en opérant exactement à 15°. Le titrage, une fois déterminé, on complète le volume à 1000 c. c. à la température de 15°. La liqueur normale, ainsi préparée, correspondant à 49 gr. d'acide monohydraté, est soumise à nos expériences.

Pour préparer cette liqueur ainsi que les suivantes, nous nous sommes servi d'eau distillée par nous-même et vérifiée, volatile, sans résidu. De plus, nous avons toujours distillé l'eau à peu d'intervalle de la préparation des liqueurs, de façon à l'avoir privée d'air le plus possible. On devrait même toujours préparer les liqueurs titrées avec de l'eau récemment distillée, on éviterait ainsi des causes d'erreur dues à ce que l'eau en vidange dissout une proportion d'air assez notable, capable de se dégager en partie, même à 20° et détruire ainsi le volume initial de la liqueur.

Nous donnons pour cette liqueur le tableau complet des variations de volume par degré de température. Pour les autres liqueurs, nous donnerons seulement les volumes apparents calculés de 5 en 5 degrés. Les volumes intermédiaires seront facilement déterminés en appliquant la formule donnée (1), dans laquelle $V = 1000$ c. c. ; Δ est le coefficient de dilatation absolue de la liqueur ; K , le coefficient de dilatation du verre et t l'augmentation ou l'abaissement de tem-

(1) Voir page 18.

pérature suivant qu'on opère au-dessus ou au-dessous de 15°.

A l'aide de ces volumes calculés pour 1000 c. c., il sera très facile d'avoir les corrections à faire sur des volumes de 10 c. c., de 20 c. c. ou de 100 c. c., il suffira de diviser les chiffres donnés par le tableau par 100, 50 ou 10.

Comme on le voit par le tableau suivant, l'augmentation de volume de cette liqueur est assez considérable, puisqu'à 35° un litre de liqueur a subi une dilatation de près de 6 c. c. 1/2, quantité qui n'est pas négligeable et dont on doit tenir compte dans les titrages rigoureux.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00028518$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00021518$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00030518$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00020768$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00032518$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00034580$	

Tableau des variations de volume de la liqueur Sulfurique normale

Températures de la liqueur	Contractions linéaires	Volumes apparents donnés par l'appareil	Volumes apparents corrigés rapportés au verre ordi- naire de coefficient moyen 0.0000254
1	91 1/2	997 cc. 7125	
1 1/2	88 1/2		
2	85 1/2	» 8625	
2 1/2	82		
3	79	998 0250	
3 1/2	76 1/2		
4	74	» 1500	
4 1/2	72		
5	70	» 2500	998 cc. 1772
5 1/2	66 1/2		
6	63	» 4250	» 3594
6 1/2	59 1/2		
7	56	» 6000	» 5417
7 1/2	53		
8	50	» 7500	» 7240
8 1/2	47		
9	43 1/2	» 9125	» 9063
9 1/2	40		
10	37	999 0750	999 0511
10 1/2	34		
11	31	» 2250	» 2408
11 1/2	27 1/2		
12	24	» 4000	» 4306
12 1/2	21		
13	18	» 5500	» 6204
13 1/2	13 1/2		
14	9	» 7750	» 8102
14 1/2	4		
15	0	1000 0000	1000 0000

Températures de la liqueur	Dilatations linéaires	Volumes apparents donnés par l'appareil	Volumes apparents corrigés rapportés au verre ordi- naire de coefficient moyen 0.0000254
15 1/2	5		
16	10	1000 cc. 2500	1000 cc. 2597
16 1/2	15		
17	20	» 5000	» 5195
17 1/2	25		
18	30	» 7500	» 7793
18 1/2	35		
19	40	1001 0000	1001 0388
19 1/2	45 1/2		
20	51	» 2750	» 2985
20 1/2	57		
21	63	» 5750	» 6782
21 1/2	68 1/2		
22	74	» 8500	» 9579
22 1/2	80		
23	86	1002 1500	1002 2376
23 1/2	92		
24	98 1/2	» 4625	» 5173
24 1/2	105		
25	111	» 7750	» 7978
25 1/2	117 1/2		
26	124	1003 1000	1003 2967
26 1/2	131		
27	138	» 4500	» 5964
27 1/2	144 1/2		
28	151	» 7750	» 8961
28 1/2	158		
29	165	1004 1250	1004 1958
29 1/2	172		
30	179	» 4750	» 4967
30 1/2	186		
31	193 1/2	» 8375	1005 1264
31 1/2	201		
32	208 1/2	1005 2125	» 4468
32 1/2	216		
33	224	» 6000	» 7672
33 1/2	232		
34	240	1006 0000	1006 0876
34 1/2	248		
35	256 1/2	» 4125	» 4080

Liquueur d'acide oxalique normale

Cette liqueur se prépare avec 63 gr. d'acide oxalique chimiquement pur, répondant à la formule $C^2O^4H^2 + 2H^2O$, dissous dans quantité suffisante d'eau distillée, de façon à avoir très exactement un volume de 1000 c. c. à 15°; le titre en a en outre été vérifié avec la liqueur normale alcaline de soude.

La liqueur ainsi préparée est soumise à nos expériences.

Quoique se dilatant d'une quantité moindre que la liqueur sulfurique, elle occupe encore à 35° un volume différent de celui à 15° de 5 c. c. 800. Quantité assez forte pour entacher d'erreurs les essais analytiques, si l'on n'a eu soin au préalable d'en faire les corrections.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00026518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00027643$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00029518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00031518$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00023018$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00020518$$

*Tableau des variations de volume de la liqueur d'Acide
oxalique normale*

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc. 2750	998cc. 2022	20	1001cc. 1750	1001cc. 1985
6	» 3750		21	» 4250	
7	» 5375		22	» 6625	
8	» 6750		23	» 9250	
9	» 8375		24	1002 2000	
10	999 0000	998 9761	25	» 4875	1002 5103
11	» 1750		26	» 8000	
12	» 3625		27	1003 1000	
13	» 5500		28	» 4000	
14	» 7875		29	» 7000	
15	1000 0000	1000 0000	30	1004 0250	1004 0455
16	» 2250		31	» 3500	
17	» 4250		32	» 7000	
18	» 6750		33	1005 0500	
19	» 9250		34	» 4250	
			35	» 8000	1005 7956

Liqueur d'acide chlorhydrique normale

Cette liqueur se prépare encore comme la liqueur sulfurique normale. On prend un poids de solution chlorhydrique chimiquement pure, renfermant par litre plus d'un équivalent d'HCl gazeux et on titre cette solution soit à l'aide de la liqueur normale de carbonate de soude, soit de la liqueur normale de soude. On complète ensuite, avec de l'eau distillée, un volume de 1000 c. c. exactement jaugé à 15°. On a ainsi une solution renfermant 36.5 d'acide chlorhydrique gazeux par litre.

Cette liqueur, soumise aux influences des variations de température, nous a donné encore des écarts assez grands, dont on devra tenir compte dans les mesures volumétriques rigoureuses.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00022518$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00020518$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.0002403$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00017018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00026518$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.0002833$	

*Tableau des variations de volume de la liqueur d'Acide
chlorhydrique normale*

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.6250	998cc.5522	20	1000cc.9750	1000cc.9985
6	» 7000		21	1001 1875	
7	» 7750		22	» 4125	
8	» 8750		23	» 6500	
9	» 9875		24	» 8750	
10	999cc.1250	999 1015	25	1002 1250	1002 1490
11	» 2875		26	» 3875	
12	» 4625		27	» 6750	
13	» 6250		28	» 9750	
14	» 8000		29	1003 2750	
15	1000cc.0000	1000 0000	30	» 5750	1003 5955
16	» 1750		31	» 8750	
17	» 3875		32	1004 1625	
18	» 5750		33	» 4625	
19	» 7750		34	» 8125	
			35	1005 1625	1005 1580

Liqueur alcaline de soude normale

De même encore que pour la liqueur sulfurique normale, nous avons préparé une solution de soude, purifiée à l'alcool, d'un titre supérieur au titre normal. Nous avons établi sa teneur en alcali à l'aide de la solution sulfurique titrée et nous avons dilué convenablement notre liqueur alcaline de façon à la rendre normale.

Comme pour les précédentes liqueurs, nous nous sommes servi de soude chimiquement pure, non carbonatée, et nos mesures ont été rigoureusement faites à 15°.

Plus encore que pour les précédentes, doit-on tenir compte des variations de cette liqueur, l'erreur commise, si l'on ne tient pas compte de sa dilatation, étant de près de 7 c. c. à 35° par litre.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00034018$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00029768$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00034768$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00026868$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00035851$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00036893$	

Tableau des variations de volume de la liqueur alcaline de
Soude normale

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	997cc. 6375	997cc. 2772	20	1001cc. 5500	1001cc. 5735
6	» 8125		21	» 8500	
7	998 0000		22	1002 1125	
8	» 2125		23	» 4750	
9	» 4375		24	» 8250	
10	» 6625	998 6390	25	1003 2000	1003 2228
11	» 9125		26	» 5500	
12	999 1625		27	» 9000	
13	» 4250		28	1004 2500	
14	» 7000		29	» 6250	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 9750	1004 9965
16	« 3000		31	1005 3250	
17	» 6000		32	» 6875	
18	» 9250		33	1006 0500	
19	1001 2375		34	» 4500	
			35	» 8750	1006 8706

Liqueur de carbonate de soude normale

Cette liqueur se prépare en pesant un équivalent, c'est-à-dire 53 gr. de carbonate de soude chimiquement pur et complètement anhydre, que l'on dissout dans 1000 c. c. d'eau distillée à 15°.

La liqueur normale ainsi préparée est soumise aux différentes températures de 5° à 35°. Nous remarquons pour cette liqueur, comme pour la liqueur alcaline de soude, une dilatation croissant rapidement, au point de donner une erreur de 6 c. c. 55 si la liqueur, au lieu d'être préparée comme elle doit l'être à 15°, l'était à 35°

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00030018$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00031268$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00033184$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00035268$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00024768$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00022518$$

Tableau des variations de volume de la liqueur de **Carbo-**
nate de soude normale

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.0750	998cc.0022	20	1001cc.3500	1001cc.3739
6	» 2500		21	» 6250	
7	» 4125		22	» 9250	
8	» 5750		23	1002 2250	
9	» 7500		24	» 5375	
10	» 9125	8886	25	» 8500	1002 8728
11	999 1000		26	1003 1750	
12	» 3000		27	» 5250	
13	» 5250		28	» 8625	
14	» 7625		29	1004 2125	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 5750	1004 5966
16	» 2500		31	» 9500	
17	» 5000		32	1005 3250	
18	» 7750		33	» 7250	
19	1001 0375		34	1006 1125	
			35	» 5500	1006 5456

Liqueur alcoolique de savon

Cette liqueur, en usage pour mesurer la dureté des eaux, se prépare en dissolvant à chaud 10 gr. de savon blanc de Marseille, pesés après dessiccation, dans 160 gr. d'alcool à 90°, filtrant et ajoutant 100 gr. d'eau distillée.

On titre ensuite cette liqueur alcoolique à l'aide d'une solution titrée de chlorure de baryum ou de calcium, et on ramène la liqueur de savon à son titre réel par addition d'eau distillée, de telle façon que 22 divisions de la burette hydro-timétrique donnent une mousse persistante avec 40 c. c. de de liqueur de BaCl^2 ou CaCl^2 .

Cette liqueur, en vertu de sa composition, est soumise à des variations de volume très grandes sous l'influence de la température. Son énorme dilatation ne nous a permis de mesurer son volume que jusqu'à 25°. Il sera toutefois facile d'avoir une approximation assez juste, en se servant du coefficient de dilatation déterminé de 15 à 25°, pour des températures supérieures à 25°.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00089518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00091018$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00080768$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00075768$$

Tableau des variations de volume de la liqueur alcoolique
de **Savon**

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	992cc.7500	992cc.6772	20	1004cc.3250	1004cc.3489
6	993 3250		21	1005 2250	
7	» 9750		22	1006 1250	
8	994 6500		23	1007 0250	
9	995 3750		24	1007 9250	
10	996 1125	996 0886	25	1008 8250	1008 8478
11	» 8250		26		
12	997 5625		27		
13	998 3250		28		
14	999 1250		29		
15	1000 0000	1000 0000	30		
16	» 8500		31		
17	1001 7000		32		
18	1002 5625		33		
19	1003 4375		34		
			35		

Liqueur de bichromate de potasse

Cette liqueur, en usage dans les essais de glycérines, se prépare en dissolvant 74 gr. 86 de bichromate pur et sec dans Q. s. d'eau distillée, ajoutant ensuite par fractions 150 c.c. d'acide sulfurique et complétant après refroidissement un volume de 1000 c.c. à la température de 15°.

Cette liqueur, en vertu de sa grande densité, subit de très fortes dilatations capables de modifier son titre, si l'on ne tient pas compte de ces augmentations de volume sous l'influence de la température.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00056018$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00056268$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00056518$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.0004901$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00046768$$

Tableau des variations de volume de la liqueur de **Bichro-**
mate de potasse

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	995cc. 6500	995cc. 5772	20	1002cc. 6500	1002cc. 6739
6	996 0125		21	1003 2000	
7	» 4000		22	» 7250	
8	» 8000		23	1004 2500	
9	997 2500		24	» 8000	
10	» 7000	997 6765	25	1005 3500	1005 3728
11	998 1500		26	» 8500	
12	» 6000		27	1006 4000	
13	999 0500		28	» 9500	
14	» 5000		29	1007 5000	
15	1000 0000	1000 0000	30	1008 0750	1008 0967
16	» 5000		31		
17	1001 0250		32		
18	» 5500		33		
19	1002 1000		34		
			35		

Liquueur de Fehling

Différentes formules ont été données pour la préparation de cette liqueur. Nous avons préparé et étudié une des plus courantes.

On dissout à chaud, d'une part, 34 gr. 65 de sulfate de cuivre pur dans 200 c. c. d'eau distillée; d'autre part, on dissout 173 gr. de sel de Seignette dans 300 c. c. d'une lessive de soude à 37° B.; on verse cette seconde solution dans la première après refroidissement et on complète avec de l'eau distillée un volume de 10 c. c. On titre ensuite à 15° cette liqueur avec une solution titrée de sucre de canne interverti. D'après ce titrage, on dilue la liqueur cupropotassique de façon que 10 c. c. soient réduits exactement par 0 gr. 0,5 de glucose à 15°. La liqueur ainsi préparée est soumise aux variations de température de 5° à 35°.

La forte proportion de substances chimiques entrant dans la composition de cette liqueur lui donne, sous l'influence de la température, des variations de volume très appréciables et capables d'en fausser le titre si l'on néglige d'en faire les corrections.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00039518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00042018$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.06043518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00045268$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00036268$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00033768$$

Tableau des variations de volume de la liqueur de **Fehling**

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	996cc. 9500	996cc. 8772	20	1001cc. 8250	1001cc. 8489
6	997 2000		21	1002 2500	
7	» 4750		22	» 7000	
8	» 7625		23	1003 1125	
9	998 0375		24	» 5250	
10	» 3375	998 3126	25	» 9250	1003 9478
11	» 6500		26	1004 3500	
12	» 9750		27	» 8000	
13	999 3000		28	1005 2250	
14	» 6500		29	» 6875	
15	1000 0000	1000 0000	30	1006 1250	1008 1467
16	» 3250		31	» 6000	
17	» 6750		32	1007 0500	
18	1001 0375		33	» 5250	
19	» 4250		34	1008 0250	
			35	» 5500	1008 5456

Liqueur sulfurique de Décroizilles et Gay-Lussac

Nous avons fait l'étude de cette liqueur qui est devenue d'un usage fréquent pour les titrages des potasses et des sodes commerciales.

Cette liqueur est préparée de telle sorte que 50 c. c. saturerent exactement 5 gr. de carbonate neutre de sodium anhydre et pur.

On pèse environ 120 gr. d'acide sulfurique concentré qu'on étend à un litre avec de l'eau distillée, et on neutralise très exactement à 15° une solution de 5 gr. de CO^3Na^2 dissous dans environ 50 c. c. d'eau distillée. Si l'on a employé moins de 50 c. c. de liqueur sulfurique pour cette opération, on calcule de combien il faut diluer cette dernière pour la ramener au titre normal à 15°.

Cette liqueur a l'avantage de donner le pourcentage en alcali caustique ou carbonaté de la substance essayée.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00037518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00038518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00039518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00040893$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00034268$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00030018$$

Tableau des variations de volume de la liqueur
de Décroizilles

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	997cc.3250	997cc.2522	20	1001cc.7250	1001cc.7489
6	» 5250		21	1002 0875	
7	» 7250		22	» 4500	
8	» 9375		23	» 8250	
9	998 1750		24	1003 2000	
10	» 4375	998 4136	25	» 5750	1003 5978
11	» 7125		26	» 9500	
12	999 0125		27	1004 3250	
13	» 3250		28	» 7250	
14	» 6500		29	1005 1250	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 5250	1005 5467
16	» 3250		31	» 9250	
17	» 6750		32	1006 3500	
18	1001 0250		33	» 7750	
19	» 3750		34	1007 2250	
			35	» 6750	1007 6706

Liquueur d'azotate d'urane

Cette liqueur se prépare en dissolvant 50 gr. d'azotate d'urane dans 1410 c. c. d'eau distillée; on neutralise la faible quantité d'acide azotique libre, généralement contenue dans la solution, par addition de 5 gr. d'acétate d'ammoniaque. On titre ensuite cette liqueur avec une solution phosphorique titrée et on dilue la liqueur d'urane de façon que 10 c. c. correspondent à 0 gr. 05 d'acide phosphorique en opérant à la température de 15°.

Cette liqueur subit des variations de volume relativement moindres que celles des liqueurs précédentes; toutefois, l'écart de 5 c. c. entre la température initiale de 15° et la température de 35° n'est pas négligeable dans les recherches précises.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00023268$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00018018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00024143$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00016018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00025518$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00027643$	

Tableau des variations de volume de la liqueur d'Azotate d'urane

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.7250	998cc.6522	20	1001cc.0125	1001cc.0364
6	» 8000		21	» 2375	
7	» 9125		22	» 4500	
8	999 0375		23	» 6750	
9	» 1500		24	» 9000	
10	» 2500	999 2261	25	1002 1375	1002 1603
11	» 3500		26	» 3750	
12	» 4750		27	» 6250	
13	» 6250		28	» 8875	
14	» 8125		29	1003 1500	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 4250	1003 4467
16	» 1875		31	» 7250	
17	» 3875		32	1004 0250	
18	» 5750		33	» 3375	
19	» 7875		34	» 6750	
			35	1005 0250	1005 0206

Liqueur décinormale d'iode

Cette liqueur se prépare en dissolvant un dixième du poids moléculaire de l'iode, soit 12 gr. 70 d'iode bisublimé pur, dans une solution aqueuse à 18 gr. d'iodure de potassium et complétant un volume de 1000 c. c. avec de l'eau distillée à 15°.

Cette liqueur, comme on le voit dans le tableau suivant, subit, sous l'influence d'une élévation de température, une dilatation moyenne due à sa faible teneur en principes chimiques ; toutefois il serait nécessaire de tenir compte de ces variations dans les évaluations rigoureuses.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00022018$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00020018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00023268$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00016393$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00025851$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00027643$	

*Tableau des variations de volume de la liqueur décinormale
d'Iode*

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.6875	978cc.6147	20	1000cc.9500	1000cc.9739
6	» 7500		21	1001 1500	
7	» 8375		22	» 3500	
8	» 9125		23	» 5750	
9	999 0250		24	» 8250	
10	» 1500	999 3261	25	1002 0500	1002 0728
11	» 3000		26	» 3000	
12	» 4750		27	» 6000	
13	» 6375		28	» 9000	
14	» 8125		29	1003 1875	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 4750	1003 4966
16	» 1875		31	» 7500	
17	» 4000		32	1004 0625	
18	» 5750		33	» 3750	
19	» 7625		34	» 7000	
			35	1005 0250	1005 0206

Liqueur de sulfate de cuivre

Cette liqueur, servant au titrage de l'eau de laurier-cerise par le procédé Buignet, se prépare, d'après le codex, en dissolvant 23 gr. 09 de sulfate de cuivre cristallisé dans 1000 c. c. d'eau distillée.

Le codex n'indique pas la température à laquelle doit être faite cette solution; comme on le voit dans le tableau des variations de volume de cette liqueur, à 35° elle occupe un volume supérieur de près de 5 c. c. à celui qu'elle occupe à 15°: notre liqueur ayant été préparée à cette température de 15°, le chimiste doit donc tenir compte de cette dilatation dans les analyses de précision.

Coefficients de dilatation absolus

$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20}=0.00021018$	$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15}=0.00016018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25}=0.00022518$	$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15}=0.00014018$
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30}=0.00025184$	
$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35}=0.00027393$	

Tableau des variations de volume de la liqueur de Sulfate de cuivre

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.9250	998cc.8522	20	1000cc.9000	1000cc.9239
6	999 0125		21	1001 1000	
7	» 0750		22	» 3000	
8	» 1500		23	» 5000	
9	» 2500		24	» 7250	
10	» 3500	999 3261	25	» 9750	1001 9978
11	» 4625		26	1002 2250	
12	» 5875		27	» 5000	
13	» 7125		28	» 7875	
14	» 8375		29	1003 0750	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 3750	1003 3966
16	» 1625		31	» 6750	
17	» 3250		32	1004 0000	
18	» 5000		33	» 3250	
19	» 7000		34	» 6500	
			35	» 9750	1004 9706

Liqueur arsénieuse acide (formule de Gay-Lussac)

Pour préparer cette liqueur, on prend 4 gr. 425 d'anhydride arsénieux chimiquement pur, que l'on dissout à chaud dans un mélange à parties égales de 150 c. c. d'acide chlorhydrique et d'eau ; après refroidissement, on complète avec de l'eau distillée un volume de 1000 c. c. à la température de 15°.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00021268$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00022768$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00024768$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00027143$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00016018$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00013518$$

*Tableau des variations de volume de la liqueur Arsénieuse
acide (Gay-Lussac)*

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc. 9850	998cc. 9022	20	1000cc. 9125	1000cc. 9364
6	999 0250		21	1001 1125	
7	» 0875		22	» 3375	
8	» 1500		23	» 5500	
9	» 2375		24	» 7750	
10	» 3500	999 3261	25	1002 0000	1002 0228
11	» 4625		26	» 2250	
12	» 5875		27	» 4750	
13	» 7125		28	» 7375	
14	» 8625		29	1003 0625	
15	1000 0000	1000 0000	30	» 3125	1003 3342
16	» 1625		31	» 6250	
17	» 3375		32	» 9375	
18	» 5125		33	1004 2625	
19	» 7000		34	» 5875	
			35	» 9250	1004 9206

Liqueur décinormale d'azotate d'argent

Pour préparer la liqueur décinormale d'azotate d'argent, on dissout un dixième d'équivalent, soit 17 gram. de nitrate pur et sec dans 1000 c. c. d'eau distillée, mesurés à la température de 15°.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00020518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00022018$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00024351$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00026643$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00015768$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00013018$$

*Tableau des variations de volume de la liqueur décinormale
d'Azotate d'argent*

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	999cc.0250	998cc.9522	20	1000cc.8750	1000cc.8989
6	» 0500		21	1001 0750	
7	» 0875		22	» 2750	
8	» 1625		23	» 4875	
9	» 2500		24	» 7000	
10	» 3625	999 3386	25	» 9250	1001 9478
11	» 4625		26	1002cc.1750	
12	» 5875		27	» 4375	
13	» 7250		28	» 7125	
14	» 8625		29	» 9750	
15	1000 0000	1000 0000	30	1003 2500	1003 2716
16	» 1625		31	» 5500	
17	» 3250		32	» 8500	
18	» 4750		33	1004 1750	
19	» 6750		34	» 4750	
			35	» 8250	
					1004 8206

Liqueur arsénieuse alcaline (formule de Penot)

Cette liqueur se prépare en dissolvant à chaud 4 gr. 425 d'anhydre arsénieux pur avec 13 gram. de carbonate de soude cristallisé pur dans 6 ou 700 c. c. d'eau distillée ; après refroidissement, on complète avec de l'eau distillée un volume de 1000 c. c. à la température de 15°.

Coefficients de dilatation absolus

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 20} = 0.00019768$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 25} = 0.00022018$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 30} = 0.00024518$$

$$\Delta_{\text{de } 15 \text{ à } 35} = 0.00026393$$

$$\Delta_{\text{de } 10 \text{ à } 15} = 0.00015768$$

$$\Delta_{\text{de } 5 \text{ à } 15} = 0.00013393$$

Tableau des variations de volume de la liqueur **Arsénieuse**
alcaline (Penot)

Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés	Températures de la liqueur	Volumes apparents	Volumes apparents corrigés
5	998cc.9875	998cc.9147	20	1000cc.8375	1000cc.8614
6	999 0375		21	1001 0500	
7	» 1000		22	» 2500	
8	» 1625		23	» 4500	
9	» 2500		24	» 6750	
10	» 3625	999 3386	25	» 9250	1001 9478
11	» 4750		26	1002 1750	
12	» 6000		27	» 4250	
13	» 7250		28	» 7000	
14	» 8625		29	» 9750	
15	1000 0000	1000 0000	30	1003 2750	1003 2967
16	» 1500		31	» 5750	
17	» 3000		32	» 8750	
18	» 4750		33	1004 1750	
19	» 6500		34	» 4750	
			35	» 7750	1004 7706

CONCLUSION

Comme on le voit par les tableaux précédents, les liqueurs titrées subissent, sous l'influence de la température, des dilations très notables. S'il en est parmi elles certaines dont les variations de volume peuvent être considérées comme à peu près négligeables, tout au moins en opérant sur des fractions du litre, il n'en est plus de même pour les autres, où même, sur un volume de 10 cc. mesuré à 15° ou mesuré à 35°, on a une différence très sensible. On remarquera aussi que la différence entre les volumes apparents donnés par notre appareil, et ceux corrigés par rapport au coefficient moyen de dilatation du verre, cette différence, disons-nous, ne portant que sur les dixièmes de centimètres cubes pour un volume de 1 litre, peut être considérée comme peu importante. On pourra donc prendre, pour les corrections relatives aux variations de température, les volumes indiqués dans la première colonne des tableaux et calculés pour chaque degré de température depuis 5° jusqu'à 35°.

Si nous comparons les variations des coefficients de dilatation absolus des différentes liqueurs aux poids moléculaires, nous voyons que ces variations ne sont pas régulières. Nous remarquerons d'abord qu'en général, les solutions alcalines se dilatent beaucoup plus que les autres; en outre, si nous prenons comme type la liqueur sulfurique, nous voyons que, dans la liqueur chlorhydrique, HCl , de poids moléculaire environ 5 fois plus faible que celui de SO_4H_2 , a un

coefficient de dilatation sensiblement le même que celui de SO^4H^2 ; il n'en diffère que par le 5^m chiffre, le 4^m étant le même pour les deux liqueurs.

Pour la liqueur de soude, au contraire, dont le poids moléculaire est moins de la moitié plus faible que celui de SO^4H^2 , le coefficient de dilatation est environ une fois et demie plus fort que celui de SO^4H^2 . De même pour la liqueur de CO^3Na^2 . Pour la liqueur de savon, la présence du savon abaisse sensiblement le coefficient de dilatation de l'alcool. Ainsi pour l'alcool absolu, le coefficient moyen a été trouvé égal au nombre 0,00116, tandis que pour la liqueur de savon, de 15 à 20°, il n'est que de 0,00089518.

En résumé, les liqueurs titrées devant être préparées à 15°, lorsqu'on opérera à une température différente, il sera très aisé de savoir de quelle quantité il faut diluer cette liqueur pour lui conserver son titre exact.

Montpellier, le 22 juillet 1896.

Pour le Recteur:

L'Inspecteur d'Académie délégué,
L. YON.

Montpellier, le 22 juillet 1896.

Le Directeur,

F. JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Créosote.

Ether oxalique.

Liqueur titrée normale de soude.

Bichlorure d'étain.

Sulfonal.

Aldéhyde.

Nitrate d'amyle.

Bromoforme.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	VII
Liquueur normale d'acide sulfurique	21
— — d'acide oxalique	25
— — d'acide chlorhydrique	27
— — alcaline de soude	29
— — de carbonate de soude	31
— alcoolique de savon	33
— de bichromate de potasse	35
— de Fehling	37
— de Décroizilles	39
— d'azotate d'urane	41
— décinormale d'iode	43
— de sulfate de cuivre	45
— arsénieuse acide de Gay-Lussac	47
— décinormale d'azotate d'argent	49
— arsénieuse alcaline de Penot	51
CONCLUSIONS	53

This image shows a full page of blank graph paper. The paper has a light beige or cream color. A grid of thin, dark lines is printed across the entire surface, forming a series of small squares. The grid consists of approximately 20 columns and 18 rows. There are no margins, text, or other markings on the paper.

